



TITLE:

脂肪酸アミノスルホン酸縮合體 に就て

AUTHOR(S):

木村, 和三郎; 谷口, 英夫

CITATION:

木村, 和三郎 ...[et al]. 脂肪酸アミノスルホン酸縮合體に就て. 化学研究所講演集 1937, 7: 57-70

ISSUE DATE:

1937-08

URL:

<http://hdl.handle.net/2433/73611>

RIGHT:

脂肪酸アミノスルホン酸縮合體に就て

木村 和三郎

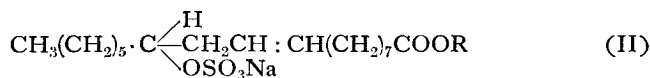
谷 口 英 夫

脂肪酸アミノスルホン酸縮合體は脂肪酸と種々のアルキル・アミノスルホン酸或はアリルアミノスルホン酸とを縮合せしめて得られる化合物であり、高級アルコール硫酸化物と共に今日に於ける界面活性物質中最も重要な二大化合物體系をなすものである。

従来の界面活性剤を代表する石鹼は弱酸である高級脂肪酸のアルカリ鹽であるから加水分解によつて遊離アルカリを分離する。無機酸によつて遊離脂肪酸を分離する。アルカリ或は其鹽類によつて鹽析される。或は又アルカリ土類其他の金屬鹽類を含む所謂硬水によつて不溶性金屬石鹼を生じ混濁或は沈澱を生ずる等界面活性剤としては不利な性質を持つてゐる。

此缺點を改良すべく造られた硫酸化油類は種々の方法でカルボキシル基を封じ、カルボキシル基を封じたために失はれた水溶性を復活せしむるために、カルボキシル基以外の適當な活性基即ち硫酸基を脂肪酸分子に添加したものである。

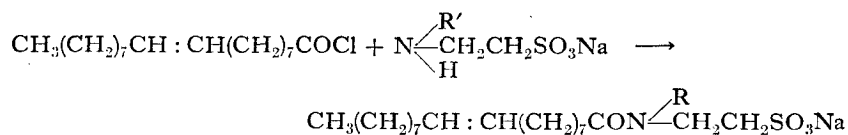
硫酸化油類は浸透力強くカルボキシル基に原因する石鹼の缺點は著しく改良されてゐるが、石鹼の如き優秀な洗滌力がない。即ち石鹼分子 (I) は炭素長鎖の端に親水性活性基を持つてゐるから洗滌力は優秀であるが、其活性基が弱酸性カルボキシル基であるためにカルボキシル基に固有の種々の缺點を持つてゐる。之に反して硫酸化油類 (II) に於ては親水性活性基として強酸である硫酸基を持つてゐる故にカルボキシルに原因する缺點はないが、活性基が炭素鎖の中間にあつて端にないために洗滌力を缺いてゐると考へ得るのである。此見地から推せばカルボキシル基を封ずると共に炭素鎖の端に硫酸化すれば石鹼の特長を失ふ事なしに其缺點を改良し得る筈である。斯の如き考へから生れたものが高級アルコール硫酸化物 (III) と脂肪酸アミノスルホン酸縮合體 (IV) とである。⁽¹⁾



(1) 木村, 化學評論, 昭 11. 2. 120 以下参照.

著者等は種々の高級アルコール 硫酸化物及脂肪酸アミノ・スルホン酸縮合體の合成及之等の化合物の分子構造と水溶液の性質との間の關係に就て實驗中であるが、脂肪酸アミノスルホン酸縮合體中最重要な脂肪酸タウリン縮合體即ち 2・アミノ・エタン・スルホン酸縮合體が界面活性劑として優秀な性能を有する事及窒素置換基が此化合物の性質に重要な影響を及ぼすことを確認したから茲に報告したいと思ふ。

オレイン酸タウリン縮合體はオレイン酸クロリドとタウリンとをアルカリの存在に於て縮合せしめて合成した。



タウリン

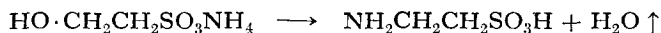
脂肪酸タウリン縮合體に就て従來學術的報告が見られなかつたのは反應成分の一であるタウリンの合成が比較的困難と考へられてゐたためではないかと思ふ。

タウリン(2・アミノ・エタン・スルホン酸, $\text{NH}_2\cdot\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3\text{H}$) はタウロコール酸として動物の肝臓其他の臓器中に含まれてゐる アミノスルホン酸であつてモノクリン・システムの銀白色プリズム結晶で 240° 以上に加熱すると分解熔融する。強鹽酸, 強硝酸等によつて容易に侵されず又鹽化白金等と鹽類を造らない。即ちタウリンのアミノ基とスルホン基とは分子内鹽を造つてゐると考へられる。

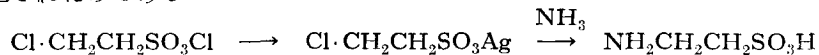
タウリンを製するには自然界のタウロコール酸を分解する方法と人工的に合成する方法とがある。自然界からは鮑の身から約 2% のタウリンが得られる。⁽²⁾

タウリン合成法としては次の方法が知られてゐる。

1. A. Strecker 氏⁽³⁾はイセチオン酸アムモニウム鹽を 220° に加熱脱水してタウリンを得た。



2. Kolbe 氏⁽⁴⁾はクロール・エタン・スルホン酸銀鹽にアムモニア水を封管中にて加熱反應せしめてタウリンを得た。此反應によりタウリンの構造が 2・アミノ・エタン・スルホン酸なる事が決定されたのである。



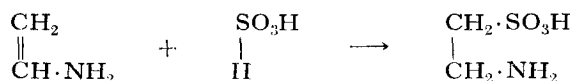
3. Gabriel 氏⁽⁵⁾はヴィニルアミン水溶液に亞硫酸ガスを飽和してタウリンを得た。

(2) Schmidt and Watson, Journ. biol. Chem. 1918. **33**. 499.

(3) A. Strecker, A. 1854. **91**. 97.

(4) H. Kolbe, A. 1862. **122**. 33; cf. R. Anschütz, A. 1918. **415**. 97.

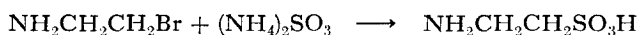
(5) S. Gabriel, B. 1888. **21**. 2667.



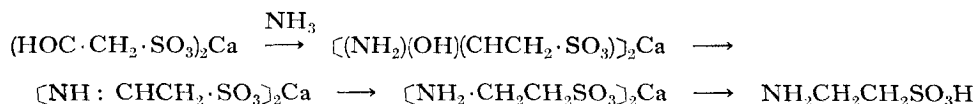
4. Gabriel 氏⁽⁶⁾は又メチル・マカプト・チアゾリンを臭素水にて酸化してタウリンを得た。



5. Reychler 氏⁽⁷⁾はブロム・エチル・アミンに亜硫酸アムモニウムを反應せしめてタウリンを得た。

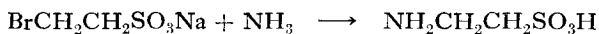
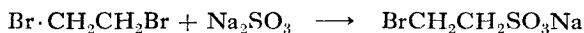


6. Auzies 氏⁽⁸⁾はアセトアルデヒドをクロルスルホン酸にてスルホン化し次でアルデヒドアムモニア、デイミンを経てタウリンを合成した。



其他エチオン酸、カルビルスルファト、或はオキシエタンスルホン等にあムモニアを反應せしむる方法、アミノ・アルコールのスルホン化による方法等があるが實驗室的製法としては次に述べる Marvel 氏等の方法が適當である。

7. Kohler 氏⁽⁹⁾は亜硫酸曹達に過剰のエチレンブロミドを反應させると容易にブロム・エタンスルホン酸ナトリウム鹽の生ずる事を報告した。此反應を Marvel 氏等⁽¹⁰⁾がタウリンの合成に應用した。即ちブロム・エタン・スルホン酸ナトリウムに強アムモニア水を反應せしめてタウリンを製した。



著者等も此方法によつて容易に純タウリンを合成し得た。分析數値は次の如くである。

$\text{BrC}_2\text{H}_4\text{O}_3\text{SNa}$: 計算. S 15.20; Br 37.88

實驗. S(Carius) 15.77; Br(木村) 37.43

$\text{C}_2\text{H}_7\text{O}_3\text{NS}$: 計算. N 11.19, S 25.62

實驗. N 10.99, S 25.50

(6) S. Gabriei, B. 1889. **22**. 1154.

(7) Reychler, Bull. Soc. chim. Belz. 1923. **32**. 247.

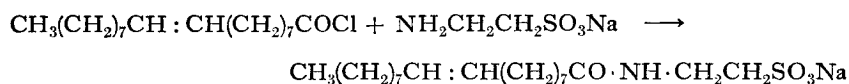
(8) J. A. A. Auzies, C. 1911. **82**. II. 1433.

(9) Kohler, Amer. Chem. Journ. 1898. **20**. 692.

(10) C. F. Marvel, C. F. Bailey and M. S. Sparberg, Journ. Amer. Chem. Soc. 1927. **49**. 1833; Org. Syn. 1930. **10**. 38.

オレイル・タウリン曹達鹽

オレイン酸・タウリン縮合體曹達鹽はタウリンとオレイン酸鹽化物とをアルカリの存在に於て縮合せしめて合成した。



オレイン酸タウリン縮合體曹達鹽は淡黄色粉末で水溶液の泡立良好である。反應生成物は乾燥後其儘一定濃度の水溶液として表面張力の測定に供した。

オレイル・タウリン・曹達鹽水溶液の界面張力

オレイル・タウリン曹達鹽の 0.01～1.0 % 水溶液の室温に於ける對空氣表面張力及對ケロシン(沸點 100—150°)界面張力を Du Nuoy 氏 Tensiometer によつて測定した。又電解質添加の影響を見るために 100° D. H. 鹽化カルシウム, 2-N 硫酸, 2-N 苛性曹達中に於ける對空氣表面張力及對ケロシン界面張力をも測定した。其結果は第 1—4 表及第 1—4 圖に示す通りである。

Tabelle 1.

Oberflächenspannung.

Oleyl-taurin-natrium (Nr. 31). Ueberschuss an Taurin: O.

1. Wässrige Lösung. (19.2—20.4°)

| C (%) | 0 | 0.01 | 0.02 | 0.05 | 0.10 | 0.20 | 0.50 | 1.00 |
|-----------------------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| δ (Dyn/cm) | 70.0 | 42.2 | 36.6 | 33.2 | 31.0 | 30.4 | 30.5 | 30.5 |
| δ/δ_0 (%) | | 60.3 | 52.3 | 47.4 | 44.3 | 43.4 | 43.6 | 43.6 |

2. Unter Zusatz von Calciumchlorid. (19.6—20.5°)

 C_{CaCl₂}: 100° D. H.

| C (%) | 0 | 0.01 | 0.025 | 0.05 | 0.10 | 0.25 | 0.50 |
|-----------------------|------|------|-------|------|------|------|------|
| δ (Dyn/cm) | 69.8 | 32.8 | 29.0 | 29.3 | 29.0 | 28.7 | 28.6 |
| δ/δ_0 (%) | 99.7 | 46.9 | 41.4 | 41.9 | 41.4 | 41.0 | 40.9 |

3. Unter Zusatz von Schwefelsäure. (20.9—21.0°)

 C_{H₂SO₄}: 2-N.

| C (%) | 0 | 0.01 | 0.025 | 0.05 | 0.10 | 0.25 | 0.50 |
|-----------------------|-------|------|-------|------|------|------|------|
| δ (Dyn/cm) | 71.0 | 33.1 | 33.0 | 32.3 | 31.5 | 31.5 | 31.5 |
| δ/δ_0 (%) | 101.4 | 47.3 | 47.1 | 46.1 | 45.0 | 45.0 | 45.0 |

4. Unter Zusatz von Natriumhydroxyd. (22—22.3°)

 C_{NaOH}: 2-N.

| C (%) | 0 | 0.01 | 0.025 | 0.05 | 0.10 | 0.25 | 0.50 |
|-----------------------|-------|------|-------|------|------|------|------|
| δ (Dyn/cm) | 71.4 | 37.0 | 34.0 | 32.6 | 32.0 | 32.0 | 33.2 |
| δ/δ_0 (%) | 102.0 | 52.9 | 48.6 | 46.6 | 45.7 | 45.7 | 47.4 |

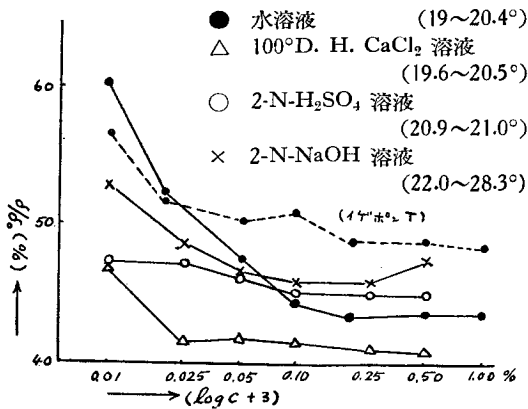
 δ_0 : Oberflächenspannung des Wassers.

オレイル・タウリン曹達鹽の 0.01～1.0 % 水溶液の對空氣表面張力 (δ Dyn/cm) (19—20°) は濃度 0.02 % までは急に低下し 36—33.2 となり其後濃度が増加しても殆ど一定の價をとり最低

第1圖 比表面張力

オレイル・タウリン・ナトリウム(試料31號)

タウリン過剰:0



30.4 となる。

100° D. H. 鹽化カルシウム中に於ては δ は 0.01 % の低濃度に於て既に 32.8 まで急降下し以後殆ど直線的に進み 0.5 % に於て 28.6 Dyn/cm の價をとり水溶液の場合よりも反つて表面張力は低下してゐる。

2-N- 硫酸中に於ても δ は 0.01 % の低濃度に於て 33.1 に急降下し以後大差なく 0.5 % 濃度に於ける 31.5 に達してゐる。

2-N- 苛性曹達中に於ては 0.025 % 濃度に於て 34.0 に急降下し以後大差なく濃度 0.5 % に於ては 33.0 となる。

Tabelle 2.

Grenzflächenspannung gegen Kerosin.

Oleyl-aurin-natrium (Nr. 31). Ueberschuss an Taurin : O.

1. Wässrige Lösung. (21—22°)

| C (%) | 0 | 0.01 | 0.02 | 0.05 | 0.10 | 0.20 | 0.50 | 1.00 |
|-----------------------------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| δ_k (Dyn/cm) | 39.0 | 12.5 | 9.0 | 7.5 | 7.0 | 6.6 | 6.4 | 5.5 |
| δ_k/δ_{k_0} (%) | | 32.1 | 23.1 | 19.2 | 18.0 | 16.9 | 16.4 | 14.1 |

2. Unter Zusatz von Calciumchlorid (21.1—22.0°)

C_{CaCl_2} : 100° D. H.

| C (%) | 0 | 0.01 | 0.025 | 0.05 | 0.10 | 0.25 | 0.50 |
|-----------------------------|-------|------|-------|------|------|------|------|
| δ_k (Dyn/cm) | 39.5 | 7.5 | 6.5 | 6.0 | 6.0 | 5.4 | 4.0 |
| δ_k/δ_{k_0} (%) | 101.3 | 19.2 | 16.7 | 15.4 | 15.4 | 13.9 | 10.3 |

3. Unter Zusatz von Schwefelsäure. (20.1—22.0°)

CH_2SO_4 : 2-N.

| C (%) | 0 | 0.01 | 0.025 | 0.05 | 0.10 | 0.25 | 0.50 |
|-----------------------------|------|------|-------|------|------|------|------|
| δ_k (Dyn/cm) | 38.6 | 4.2 | 2.4 | 2.8 | 2.0 | 1.0 | 0.6 |
| δ_k/δ_{k_0} (%) | 99.0 | 10.8 | 6.2 | 7.2 | 5.1 | 2.6 | 1.5 |

4. Unter Zusatz von Natriumhydroxyd. (19.4—22.0°)

C_{NaOH} : 2-N.

| C (%) | 0 | 0.01 | 0.025 | 0.05 | 0.10 | 0.25 | 0.50 |
|-----------------------------|------|------|-------|------|------|------|------|
| δ_k (Dyn/cm) | 28.0 | 4.5 | 3.5 | 3.0 | 3.0 | 2.4 | 2.4 |
| δ_k/δ_{k_0} (%) | 71.8 | 11.5 | 9.0 | 7.7 | 7.7 | 6.2 | 6.2 |

δ_{k_0} : Grenzflächenspannung gegen Kerosin von Wasser.

今對空氣比表面張力 ($\delta/\delta_0 \times 100$) —濃度 (C) 曲線を圖示するとオレイル・タウリン曹達鹽水溶液に電解質を加へると低い濃度に於て δ/δ_0 は急に降下し鹽化カルシウムを加へる時は加へない場合に比し各濃度を通じて著しく界面活性は上昇する事が判る。(第1圖)

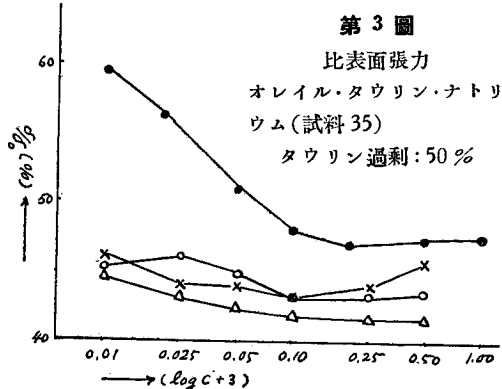
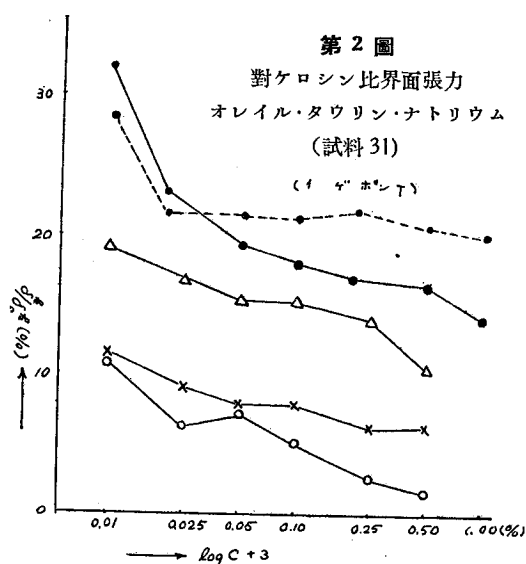


Tabelle 3.

Oberflächenspannung.

Oleyl-taurin-natrium (Nr. 35). Ueberschuss an Taurin: 50 %.

1. Wässrige Lösung. (18.8—19.3°)

| C (%) | 0 | 0.01 | 0.02 | 0.05 | .10 | 0.20 | 0.50 | 1.00 |
|-----------------------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| δ (Dyn/cm) | 70.6 | 42.0 | 39.8 | 36.0 | 33.9 | 33.3 | 33.4 | 33.5 |
| δ/δ_0 (%) | | 59.5 | 56.4 | 51.0 | 48.0 | 47.2 | 47.3 | 47.5 |

2. Unter Zusatz von Calciumchlorid. (18—19.8°)

CCaCl_2 : 100° D. H.

| C (%) | 0 | 0.01 | 0.025 | 0.05 | 0.10 | 0.25 | 0.50 |
|-----------------------|------|------|-------|------|------|------|------|
| δ (Dyn/cm) | 69.8 | 31.5 | 30.5 | 30.0 | 29.6 | 29.5 | 29.4 |
| δ/δ_0 (%) | | 44.6 | 43.2 | 42.5 | 41.9 | 41.8 | 41.6 |

3. Unter Zusatz von Schwefelsäure. (18.3—19.9°)

CH_2SO_4 : 2-N.

| C (%) | 0 | 0.01 | 0.025 | 0.05 | 0.10 | 0.25 | 0.50 |
|-----------------------|------|------|-------|------|------|------|------|
| δ (Dyn/cm) | 71.5 | 31.9 | 32.5 | 31.6 | 30.5 | 30.6 | 31.0 |
| δ/δ_0 (%) | | 45.2 | 46.0 | 44.8 | 43.2 | 43.3 | 43.9 |

4. Unter Zusatz von Natriumhydroxyd. (18.4—19.4°)

CNaOH : 2-N.

| C (%) | 0 | 0.01 | 0.025 | 0.05 | 0.10 | 0.25 | 0.50 |
|-----------------------|------|------|-------|------|------|------|------|
| δ (Dyn/cm) | 71.4 | 32.5 | 31.0 | 31.0 | 30.5 | 31.0 | 32.2 |
| δ/δ_0 (%) | | 46.0 | 43.9 | 43.9 | 43.2 | 43.9 | 45.6 |

對ケロシン (100—150°) 界面張力

ケロシン (100—150°) に對する界面張力 (δ^k) に及ぼす電解質の影響は一層明瞭となる。水溶液の δ^k は濃度 0.01 % に於て 12.5 ($\delta^k/\delta_0^k = 32.1$ %) に急降し 1.0 % に於ては $\delta^k = 5.5$ (14.1 %)

となる。

鹽化カルシウム溶液中に於ては、0.01 %に於て $\delta^k/\delta^k_0 = 19.2\%$ 0.5 %に於て $\delta^k = 4.0$ ($\delta^k/\delta^k_0 = 10.3\%$)となる。

2 N- 硫酸中に於ては、濃度 0.01 %の時 $\delta^k = 4.2$ ($\delta^k/\delta^k_0 = 10.8\%$)、0.5 %に於て $\delta^k = 0.6$ ($\delta^k/\delta^k_0 = 1.5\%$)となる。

2 N- 苛性曹達中に於ては濃度 0.01 %の時 $\delta^k = 4.5$ ($\delta^k/\delta^k_0 = 11.5\%$)、0.5 %に於て $\delta^k = 2.4$ ($\delta^k/\delta^k_0 = 6.2\%$)となる。

今對ケロシン比界面張力 ($\delta^k/\delta^k_0 \times 100$)—濃度 (C) 曲線を圖示すると δ^k/δ^k_0 は電解質の添加により各濃度を通じて著しく低下する。而して電解質の種類の影響に就ては硫酸を加へた時最も低下し NaOH, CaCl₂ の順に低下する。又電解質を加へた場合も加へざる場合もいづれも對空氣表面張力より著しく低い値をとる事は他の一般界面活性剤の場合と同様である。(第2圖)

タウリン過剰の影響

タウリン過剰の存在の影響に就てはオレイン酸クロリドとタウリンを縮合せしむる時タウリン過剰 10—50 %を用ひて其反應生成物に就て夫々吟味の結果、對空氣表面張力及對ケロシン界面張力は著しき影響を受けず特に有利な効果は認められない。唯 0.02 %以下の稀薄濃度に於て

Tabelle 4.

Grenzflächenspannung gegen Kerosin.

Oleyl-taurin-natrium (Nr. 35). Ueberschuss an Taurin: 50 %

1. Wässrige Lösung (18.8—19.2°)

| C (%) | 0 | 0.01 | 0.02 | 0.05 | 0.10 | 0.20 | 0.50 | 1.00 |
|---------------------------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| δ^k (Dyn/cm) | 39.4 | 10.5 | 9.0 | 7.6 | 6.6 | 6.4 | 6.0 | 5.5 |
| δ^k/δ^k_0 (%) | | 26.7 | 22.8 | 19.3 | 16.8 | 16.2 | 15.2 | 14.0 |

2. Unter Zusatz von Calciumchlorid. (17.5—19.9°)

CCaCl₂: 100° D. H.

| C (%) | 0 | 0.01 | 0.025 | 0.05 | 0.10 | 0.25 | 0.50 |
|---------------------------|------|------|-------|------|------|------|------|
| δ^k (Dyn/cm) | 38.6 | 7.6 | 6.0 | 5.2 | 4.5 | 3.7 | 2.0 |
| δ^k/δ^k_0 (%) | 98.0 | 19.3 | 15.2 | 13.2 | 11.4 | 9.4 | 5.1 |

3. Unter Zusatz von Schwefelsäure. (18.4—20.0°)

CH₂SO₄: 2-N.

| C (%) | 0 | 0.01 | 0.025 | 0.05 | 0.10 | 0.25 | 0.50 |
|---------------------------|------|------|-------|------|------|------|------|
| δ^k (Dyn/cm) | 38.6 | 2.4 | 2.8 | 2.3 | 2.0 | 1.5 | 1.3 |
| δ^k/δ^k_0 (%) | 98.0 | 6.1 | 7.1 | 5.8 | 5.1 | 3.8 | 3.3 |

4. Unter Zusatz von Natriumhydroxyd. (18.6—19.4°)

CNaOH: 2-N.

| C (%) | 0 | 0.01 | 0.025 | 0.05 | 0.10 | 0.25 | 0.50 |
|---------------------------|------|------|-------|------|------|------|------|
| δ^k (Dyn/cm) | 28.0 | 2.3 | 2.0 | 1.9 | 1.0 | 0.6 | 0.5 |
| δ^k/δ^k_0 (%) | 71.1 | 5.8 | 5.1 | 4.8 | 2.5 | 1.5 | 1.3 |

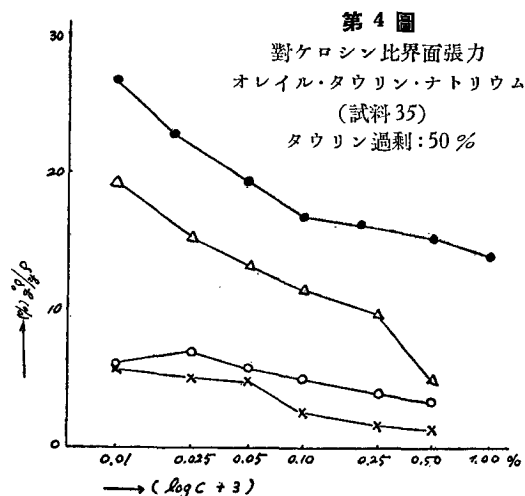
δ^k_0 : Grenzflächenpannung gegen Kerosin von Wasser.

はタウリン過剰の大きいもの程大きな界面活性を示してゐる。(第3—4表, 第3—4圖)

オレイル・タウリン曹達鹽 N- 置換體

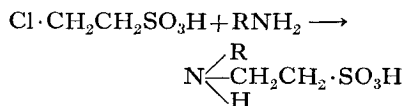
オレイル・メチル・タウリン曹達鹽

オレイル・タウリン縮合體に於て N- 置換基が如何なる影響を其性能に及ぼすかは興味ある

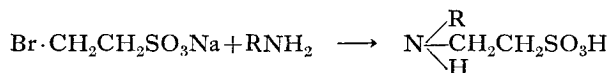


問題である。著者等はタウリン N- 置換體とオレイン酸クロリドとをオレイル・タウリンの場合と同様縮合せしめて合成した。

B, Josephson 氏⁽¹¹⁾はクロール・エタン・スルホン酸にアミンを反應せしめて相當する N- 置換タウリンを合成してゐる。



著者等はブロム・エタン・スルホン酸曹達鹽にアミンを反應せしめて N- 置換タウリンを合成した。



かくてブロム・エタン・スルホン酸曹達とメチルアミンを反應せしめ過剰のアミンを除去した後オレイン酸鹽化物と縮合せしめてオレイル・メチル・タウリン曹達鹽を合成した。縮合生成物は其儘乾燥粉碎後試料として界面張力測定に供した。

對空氣表面張力

20°, 40°, 60° に於けるオレイル・メチル・タウリン曹達鹽水溶液の對空氣表面張力は電解質を加へた場合も加へぬ場合もオレイルタウリン曹達鹽の方稍、優れてゐる。(第5, 7, 9表及第5, 7, 9圖)

對石油界面張力

石油(日本石油白コーモリ)をメヂウムとして界面張力を測定した結果カルシウムを加へた場合及アルカリを加へた場合共にオレイルタウリン曹達鹽溶液の對ケロシン界面張力より著しく低い値を示してゐる。(第6, 8, 10表及第6, 8, 10圖)

温度の影響

(11) B. Josephson, Z. physiol. Chem. 1933. 265. 448.

Tabelle 5.

Oberflächenspannung bei 20°.

Oleyl-methyl-aurin-natrium (Nr. 38). Ueberschuss an Methyltaurin : 0.

1. Wässrige Lösung.

| | | | | | | | | |
|-----------------------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| C (%) | 0 | 0.01 | 0.02 | 0.05 | 0.10 | 0.20 | 0.50 | 1.00 |
| δ (Dyn/cm) | 70.5 | 45.1 | 41.2 | 36.5 | 34.2 | 34.0 | 34.5 | 34.5 |
| δ/δ_0 (%) | | 64.0 | 58.4 | 51.8 | 48.5 | 48.2 | 48.9 | 48.9 |

2. Unter Zusatz von Calciumchlorid.

C_{CaCl₂} : 100° D. H.:

| | | | | | | | |
|-----------------------|------|------|-------|------|------|------|------|
| C (%) | 0 | 0.01 | 0.025 | 0.05 | 0.10 | 0.25 | 0.50 |
| δ (Dyn/cm) | 69.8 | 39.5 | 33.5 | 32.2 | 32.0 | 31.5 | 31.5 |
| δ/δ_0 (%) | 99.0 | 56.0 | 47.5 | 45.7 | 45.4 | 44.7 | 44.7 |

3. Unter Zusatz von Schwefelsäure.

C_{H₂SO₄} : 2-N.

| | | | | | | | |
|-----------------------|-------|------|-------|------|------|------|------|
| C (%) | 0 | 0.01 | 0.025 | 0.05 | 0.10 | 0.25 | 0.50 |
| δ (Dyn/cm) | 71.0 | 36.0 | 34.0 | 32.8 | 32.0 | 31.7 | 31.3 |
| δ/δ_0 (%) | 100.7 | 51.1 | 48.2 | 46.5 | 45.4 | 45.0 | 44.4 |

4. Unter Zusatz von Natriumhydroxyd.

C_{NaOH} : 2-N.

| | | | | | | | |
|-----------------------|-------|------|-------|------|------|------|------|
| C (%) | 0 | 0.01 | 0.025 | 0.05 | 0.10 | 0.25 | 0.50 |
| δ (Dyn/cm) | 71.5 | 40.0 | 36.5 | 35.0 | 34.5 | 34.2 | 34.0 |
| δ/δ_0 (%) | 101.4 | 56.7 | 51.8 | 50.0 | 48.9 | 48.5 | 48.2 |

δ_0 : Oberflächenspannung des Wassers.

Tabelle 6.

Grenzflächenspannung gegen Petroleum bei 20°.

Oleyl-methyl-aurin-natrium (Nr. 38).

1. Wässrige Lösung.

| | | | | | | | | |
|---------------------------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| C (%) | 0 | 0.01 | 0.02 | 0.05 | 0.10 | 0.20 | 0.50 | 1.00 |
| δ^k (Dyn/cm) | 38.0 | 10.7 | 9.0 | 7.0 | 6.2 | 6.0 | 5.5 | 5.0 |
| δ^k/δ_0^k (%) | | 28.2 | 23.7 | 18.4 | 16.3 | 15.8 | 14.5 | 13.2 |

2. Unter Zusatz von Calciumchlorid.

C_{CaCl₂} : 100° D. H.

| | | | | | | | |
|---------------------------|------|------|-------|------|------|------|------|
| C (%) | 0 | 0.01 | 0.025 | 0.05 | 0.10 | 0.25 | 0.50 |
| δ^k (Dyn/cm) | 35.2 | 3.7 | 2.0 | 1.5 | 1.3 | 1.1 | 1.0 |
| δ^k/δ_0^k (%) | 92.6 | 9.7 | 5.3 | 4.0 | 3.4 | 2.9 | 2.6 |

3. Unter Zusatz von Schwefelsäure.

C_{H₂SO₄} : 2-N.

| | | | | | | | |
|---------------------------|-------|------|-------|------|------|------|------|
| C (%) | 0 | 0.01 | 0.025 | 0.05 | 0.10 | 0.25 | 0.50 |
| δ^k (Dyn/cm) | 39.8 | 3.0 | 2.0 | 1.8 | 1.5 | 1.4 | 1.3 |
| δ^k/δ_0^k (%) | 104.7 | 7.9 | 5.3 | 4.7 | 4.0 | 3.7 | 3.4 |

4. Unter Zusatz von Natriumhydroxyd.

C_{NaOH} : 2-N.

| | | | | | | | |
|---------------------------|-----|------|-------|------|------|------|------|
| C (%) | 0 | 0.01 | 0.025 | 0.05 | 0.10 | 0.25 | 0.50 |
| δ^k (Dyn/cm) | 2.3 | 1.8 | 1.0 | 0.8 | 0.8 | 0.7 | 0.8 |
| δ^k/δ_0^k (%) | 6.1 | 4.7 | 2.6 | 2.1 | 2.1 | 1.8 | 2.1 |

δ_0^k : Grenzflächenspannung gegen Petroleum von Wasser.

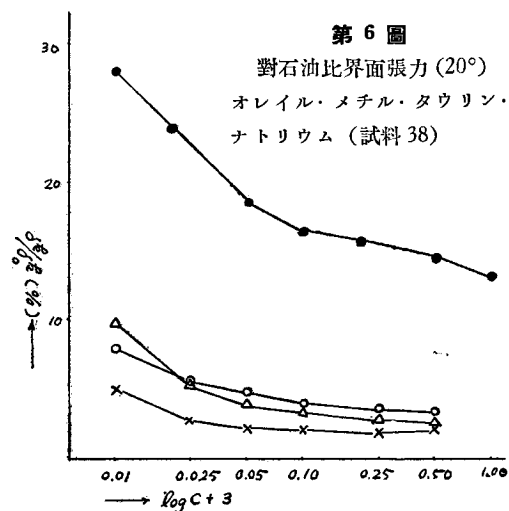
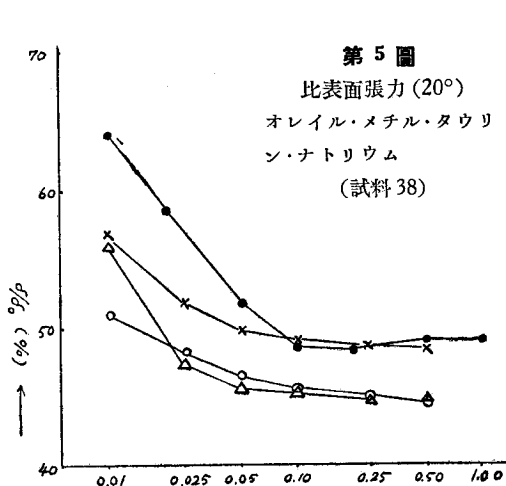


Tabelle 7.

Oberflächenspannung bei 40°.

Oleyl-methyl-taurin-natrium (Nr. 38).

1. Wässrige Lösung.

| | | | | | | | | |
|------------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| C (%) | 0 | 0.01 | 0.02 | 0.05 | 0.10 | 0.20 | 0.50 | 1.00 |
| δ (Dyn/cm) | 68.5 | 43.0 | 38.0 | 34.5 | 33.5 | 33.3 | 33.0 | 33.0 |
| δ/δ₀ (%) | | 62.8 | 55.5 | 50.4 | 48.9 | 48.6 | 48.2 | 48.2 |

2. Unter Zusatz von Calciumchlorid.

CCaCl₂: 100° D. H.

| | | | | | | | |
|------------|------|------|-------|------|------|------|------|
| C (%) | 0 | 0.01 | 0.025 | 0.05 | 0.10 | 0.25 | 0.50 |
| δ (Dyn/cm) | 67.5 | 32.5 | 31.1 | 30.5 | 30.5 | 30.5 | 30.8 |
| δ/δ₀ (%) | 98.5 | 47.5 | 45.4 | 44.5 | 44.5 | 44.5 | 45.0 |

3. Unter Zusatz von Schwefeläure.

CH₂SO₄: 2-N.

| | | | | | | | |
|------------|-------|------|-------|------|------|------|------|
| C (%) | 0 | 0.01 | 0.025 | 0.05 | 0.10 | 0.25 | 0.50 |
| δ (Dyn/cm) | 69.2 | 36.0 | 31.5 | 30.6 | 30.6 | 30.5 | 30.2 |
| δ/δ₀ (%) | 101.0 | 52.6 | 46.0 | 44.7 | 44.7 | 44.5 | 44.1 |

4. Unter Zusatz von Natriumhydroxyd.

CNaOH: 2-N.

| | | | | | | | |
|------------|-------|------|-------|------|------|------|------|
| C (%) | 0 | 0.01 | 0.025 | 0.05 | 0.10 | 0.25 | 0.50 |
| δ (Dyn/cm) | 70.5 | 35.8 | 34.0 | 33.0 | 33.0 | 33.0 | 32.5 |
| δ/δ₀ (%) | 102.9 | 52.3 | 49.6 | 48.2 | 48.2 | 48.2 | 47.5 |

δ₀: Oberflächenspannung des Wassers.

Tabelle 8.

Grenzflächenspannung gegen Petroleum. bei 40°.

Oleyl-methyl-taurin-natrium (Nr. 38).

1. Wässrige Lösung.

| | | | | | | | | |
|---------------------------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| C (%) | 0 | 0.01 | 0.02 | 0.05 | 0.10 | 0.20 | 0.50 | 1.00 |
| δk (Dyn/cm) | 39.0 | 10.8 | 8.5 | 7.0 | 6.6 | 6.3 | 5.7 | 5.4 |
| $\delta k/\delta k_0$ (%) | | 27.7 | 21.8 | 18.0 | 16.9 | 16.2 | 14.6 | 13.9 |

2. Unter Zusatz von Calciumchlorid.

CaCl_2 : 100° D. H.

| | | | | | | | |
|---------------------------|------|------|-------|------|------|------|------|
| C (%) | 0 | 0.01 | 0.025 | 0.05 | 0.10 | 0.25 | 0.50 |
| δk (Dyn/cm) | 36.5 | 2.0 | 1.1 | 1.0 | 0.8 | 0.8 | 0.8 |
| $\delta k/\delta k_0$ (%) | 93.6 | 5.1 | 2.8 | 2.6 | 2.1 | 2.1 | 2.1 |

3. Unter Zusatz von Schwefelsäure.

CH_2SO_4 : 2-N.

| | | | | | | | |
|---------------------------|------|------|-------|------|------|------|------|
| C (%) | 0 | 0.01 | 0.025 | 0.05 | 0.10 | 0.25 | 0.50 |
| δk (Dyu/cm) | 38.5 | 3.4 | 2.0 | 1.6 | 1.3 | 1.1 | 1.0 |
| $\delta k/\delta k_0$ (%) | 98.7 | 8.7 | 5.1 | 4.1 | 3.3 | 2.8 | 2.6 |

4. Unter Zusatz von Natriumhydroxyd.

CNaOH : 2-N.

| | | | | | | | |
|---------------------------|-----|------|-------|------|------|------|------|
| C (%) | 0 | 0.01 | 0.025 | 0.05 | 0.10 | 0.25 | 0.50 |
| δk (Dyn/cm) | 1.5 | 0.9 | 0.8 | 1.0 | 1.0 | 0.9 | 0.7 |
| $\delta k/\delta k_0$ (%) | 3.9 | 2.3 | 2.1 | 2.6 | 2.6 | 2.3 | 1.8 |

δk_0 : Grenzflächenspannung von Wasser gegen Petroleum.

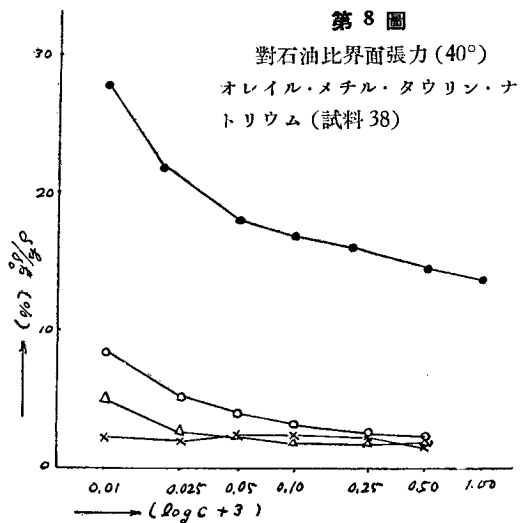
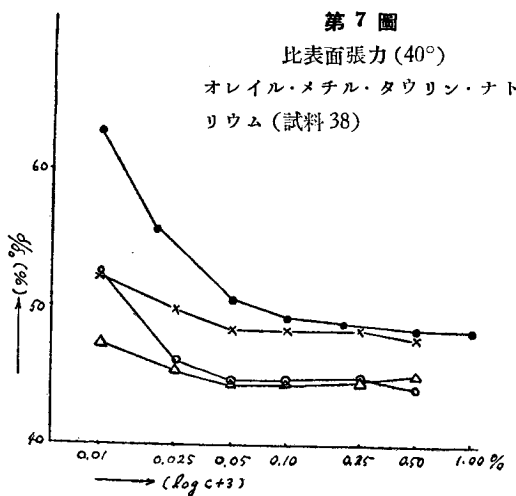


Tabelle 9.

Oberflächenspannung bei 60°.

Oleyl-methyl-taurin-natrium (Nr. 38).

1. Wässrige Lösung.

| | | | | | | | | |
|-----------------------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| C (%) | 0 | 0.01 | 0.02 | 0.05 | 0.10 | 0.20 | 0.50 | 1.00 |
| δ (Dyn/cm) | 64.5 | 41.0 | 36.5 | 31.2 | 30.5 | 31.0 | 31.5 | 31.9 |
| δ/δ_0 (%) | | 63.6 | 56.6 | 48.4 | 47.3 | 48.1 | 48.8 | 49.5 |

2. Unter Zusatz von Calciumchlorid.

C_{CaCl_2} : 100° D. H.

| | | | | | | | |
|-----------------------|------|------|-------|------|------|------|------|
| C (%) | 0 | 0.01 | 0.025 | 0.05 | 0.10 | 0.25 | 0.50 |
| δ (Dyn/cm) | 64.4 | 30.5 | 29.0 | 28.8 | 28.5 | 28.5 | 28.7 |
| δ/δ_0 (%) | 99.9 | 47.3 | 45.0 | 44.7 | 44.2 | 44.2 | 44.5 |

3. Unter Zusatz von Schwefelsäure.

CH_2SO_4 : 2-N.

| | | | | | | | |
|-----------------------|-------|------|-------|------|------|------|------|
| C (%) | 0 | 0.01 | 0.025 | 0.05 | 0.10 | 0.25 | 0.50 |
| δ (Dyn/cm) | 65.4 | 32.5 | 30.5 | 29.5 | 29.2 | 29.2 | 29.0 |
| δ/δ_0 (%) | 101.4 | 50.4 | 47.3 | 45.7 | 45.3 | 45.3 | 45.0 |

4. Unter Zusatz von Natriumhydroxyd.

C_{NaOH} : 2-N.

| | | | | | | | |
|-----------------------|-------|------|-------|------|------|------|------|
| C (%) | 0 | 0.01 | 0.025 | 0.05 | 0.10 | 0.25 | 0.50 |
| δ (Dyn/cm) | 66.5 | 32.5 | 31.9 | 31.9 | 31.9 | 31.6 | 31.6 |
| δ/δ_0 (%) | 103.1 | 50.4 | 49.5 | 49.5 | 49.5 | 49.0 | 49.0 |

δ_0 : Oberflächenspannung des Wassers.

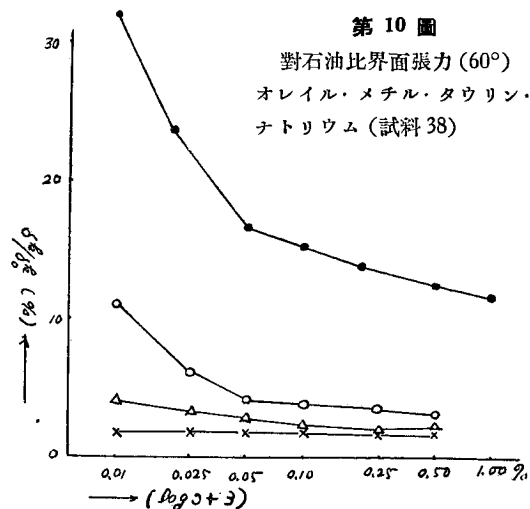
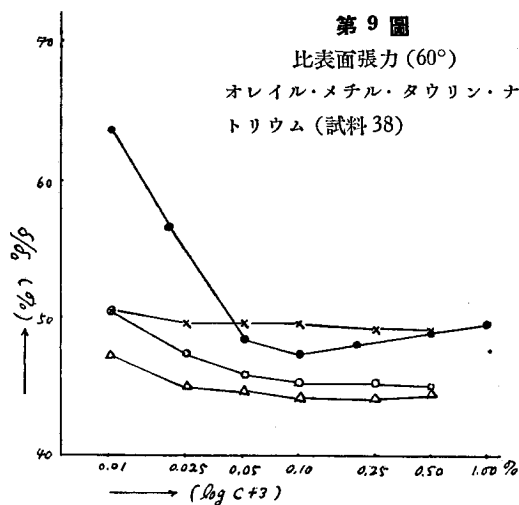


Tabelle 10.

Grenzflächenspannung gegen Petroleum bei 60°.

Oleyl-methyl-aurin-natrium (Nr. 38).

1. Wässrige Lösung.

| | | | | | | | | |
|---------------------------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| C (%) | 0 | 0.01 | 0.02 | 0.05 | 0.10 | 0.20 | 0.50 | 1.00 |
| δk (Dyn/cm) | 36.0 | 11.5 | 8.5 | 6.0 | 5.5 | 5.0 | 4.5 | 4.2 |
| $\delta k/\delta k_0$ (%) | | 32.0 | 23.6 | 16.7 | 15.3 | 13.9 | 12.5 | 11.7 |

2. Unter Zusatz von Calciumchlorid.

CCaCl_2 : 100° D. H.

| | | | | | | | |
|---------------------------|------|------|-------|------|------|------|------|
| C (%) | 0 | 0.01 | 0.025 | 0.05 | 0.10 | 0.25 | 0.50 |
| δk (Dyn/cm) | 33.0 | 1.5 | 1.2 | 1.0 | 0.8 | 0.7 | 0.8 |
| $\delta k/\delta k_0$ (%) | 91.7 | 4.2 | 3.3 | 2.8 | 2.2 | 1.9 | 2.2 |

3. Unter Zusatz von Schwefelsäure.

CH_2SO_4 : 2-N.

| | | | | | | | |
|---------------------------|------|------|-------|------|------|------|------|
| C (%) | 0 | 0.01 | 0.025 | 0.05 | 0.10 | 0.25 | 0.50 |
| δk (Dyn/cm) | 35.4 | 4.0 | 2.2 | 1.5 | 1.4 | 1.3 | 1.1 |
| $\delta k/\delta k_0$ (%) | 98.3 | 11.1 | 6.1 | 4.2 | 3.9 | 3.6 | 3.1 |

4. Unter Zusatz von Natriumhydroxyd.

CNaOH : 2-N.

| | | | | | | | |
|---------------------------|-----|------|-------|------|------|------|------|
| C (%) | 0 | 0.01 | 0.025 | 0.05 | 0.10 | 0.25 | 0.50 |
| δk (Dyn/cm) | 1.0 | 0.6 | 0.6 | 0.6 | 0.6 | 0.6 | 0.6 |
| $\delta k/\delta k_0$ (%) | 2.8 | 1.7 | 1.7 | 1.7 | 1.7 | 1.7 | 1.7 |

$\delta_0 k$: Grenzflächenspannung von Wasser gegen Petroleum.

オレイル・メチル・タウリン曹達鹽水溶液の表面張力は温度により稍、影響され温度の上昇と共に低下する傾向が認められるが、20~60°の範囲にては大差ない。對石油界面張力は20~60°の範囲では殆ど温度の影響を認められない。

電解質による混濁の生成

電解質添加による混濁或は沈澱の生成は N-置換基によつて著しく影響される。メチル置換の効果は茲に現れて来る。即ちオレイル・タウリン曹達鹽の場合には各濃度とも電解質の添加により時間を経過すると共に混濁或は沈澱を生ずる。之に反してオレイル・タウリン曹達鹽の窒素にメチル基を入れ、オレイル・メチル・タウリン曹達鹽とした場合何等の混濁をも示さない。(第11表)

總 括

(1) オレイン酸とタウリンとを縮合せしめて得られる反應生成物の水溶液の界面活性は對空氣表面張力及對ケロシン界面張力を測定せる結果によれば、今日に於て最も優秀と云はれてゐる界面活性劑と匹敵し或條件の下に於ては之よりも優れてゐる。

(2) オレイン酸タウリン縮合體水溶液は著量の電解質の添加によつて混濁或は沈澱を生ずるが界面活性は一般に上昇する。

(3) オレイル・タウリン曹達鹽の窒素にメチル基を置換して得られるオレイル・メチル・タウリン曹達鹽水溶液は 0.01~1% 濃度に於て 100° D. H. 鹽化カルシウム, 2-N 硫酸, 2-N 苛性曹達中に於て何等の混濁をも示さない.

第11表 電解質による混濁沈澱の生成

| 化 合 物 | 電解質 | 供 試 溶 液 中 に 於 ける | | | | | | |
|---|--------------------------------|------------------|-------------|-------|--------|--------|--------|--------|
| | | 電解質濃度 | 試 料 濃 度 (%) | | | | | |
| | | | 0.01 | 0.025 | 0.05 | 0.10 | 0.25 | 0.50 |
| 1. 石 鹼 | CaCl ₂ | 100° D. H. | + | + | 沈 + | 澱 + | 生 + | 成 + |
| 2. ガーデノール | " | " | + | + | + | + | + | + |
| 3. X (市販高級アルコール硫酸化物) | " | " | + | + | + | + | + | + |
| 4. イゲボン T | CaCl ₂ | 100° D. H. | — | — | — | — | — | — |
| | H ₂ SO ₄ | 2-N | — | — | — | — | — | — |
| | NaOH | 2-N | — | — | — | — | — | — |
| 5. オクタデカン・ジオール・デ硫酸エステル・曹達鹽 CH ₃ (CH ₂) ₇ CHCH ₂ (CH ₂) ₇ CH ₂ O・SO ₃ Na O・SO ₃ Na | CaCl ₂ | 100° D. H. | — | — | — | — | — | — |
| | H ₂ SO ₄ | 2-N | — | — | — | — | — | — |
| | NaOH | 2-N | — | — | — | — | — | — |
| 6. オレイル・タウリン・ナトリウム CH ₃ (CH ₂) ₇ CH:CH(CH ₂) ₇ CON$\begin{matrix} R \\ CH_2CH_2SO_3Na \\ H \end{matrix}$ (R=H) | CaCl ₂ | 100° D. H. | — | — | ± | ± | + | + |
| | H ₂ SO ₄ | 2-N | — | — | — | ± | ± | ± |
| | NaOH | 2-N | — | — | ± | ± | ± | ± |
| 7. オレイル・メチル・タウリン・ナトリウム (R=CH ₃ —) | CaCl ₂ | 100° D. H. | — | — | — | — | — | — |
| | H ₂ SO ₄ | 2-N | — | — | — | — | — | — |
| | NaOH | 2-N | — | — | — | — | — | — |

(昭 11.6.6)